



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : G11B 7/26, 7/24, 7/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/20078 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Dezember 1991 (26.12.91)		
<table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00912 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Mai 1991 (13.05.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 19 544.9 19. Juni 1990 (19.06.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BRÄUCHLE, Christoph [DE/DE]; Rotkäppchenstrasse 89 a, D-8000 München 83 (DE). BASCHE, Thomas [DE/DE]; Ganghoferstrasse 79, D-8000 München 70 (DE). SAUTER, Bernd [DE/DE]; Hochstrasse 19, D-8000 München 80 (DE). EHRL, Moritz [DE/DE]; Abt-Williramstrasse 60, D-8017 Ebersberg (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00912 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Mai 1991 (13.05.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 19 544.9 19. Juni 1990 (19.06.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BRÄUCHLE, Christoph [DE/DE]; Rotkäppchenstrasse 89 a, D-8000 München 83 (DE). BASCHE, Thomas [DE/DE]; Ganghoferstrasse 79, D-8000 München 70 (DE). SAUTER, Bernd [DE/DE]; Hochstrasse 19, D-8000 München 80 (DE). EHRL, Moritz [DE/DE]; Abt-Williramstrasse 60, D-8017 Ebersberg (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00912 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Mai 1991 (13.05.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 19 544.9 19. Juni 1990 (19.06.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BRÄUCHLE, Christoph [DE/DE]; Rotkäppchenstrasse 89 a, D-8000 München 83 (DE). BASCHE, Thomas [DE/DE]; Ganghoferstrasse 79, D-8000 München 70 (DE). SAUTER, Bernd [DE/DE]; Hochstrasse 19, D-8000 München 80 (DE). EHRL, Moritz [DE/DE]; Abt-Williramstrasse 60, D-8017 Ebersberg (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: PROCESS FOR OPTICAL DATA STORAGE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OPTISCHEN DATENSPEICHERUNG (57) Abstract In a process for optical data storage in a material containing a carrier and a storage layer containing a matrix and a chromophore, spectral holes are produced in the absorption bands of the chromophore in the storage layer using light of different frequency. The matrix used is microporous or has a cage or layer structure, and the chromophore is adsorbed on the matrix surface in each case. The spectral holes are made in the absorption bands of the chromophore at a temperature greater than or equal to 50 K. (57) Zusammenfassung Verfahren zur optischen Datenspeicherung in einem Werkstoff, enthaltend einen Träger und eine Speicherschicht, die eine Matrix und einen Chromophor enthält, wobei in der Speicherschicht mit Licht unterschiedlicher Frequenz spektrale Löcher in den Absorptionsbanden des Chromophors erzeugt werden, indem man eine Matrix verwendet, die mikroporös ist oder eine Käfig- oder Schichtstruktur aufweist, wobei jeweils der Chromophor an der Matrixoberfläche adsorbiert ist, und man die Erzeugung der spektralen Löcher in den Absorptionsbanden des Chromophors bei einer Temperatur von ≥ 50 K vornimmt.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Verfahren zur optischen Datenspeicherung

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur optischen
Datenspeicherung in einem Werkstoff, enthaltend einen Träger und eine
Speicherschicht, die eine Matrix aus anorganischem oder organischem
Material und einen Chromophor, der an der Matrixoberfläche adsorbiert ist,
enthält, wobei in der Speicherschicht mit Licht unterschiedlicher Frequenz
10 spektrale Löcher in den Absorptionsbanden des Chromophors erzeugt werden.

In einer Vielzahl von Speichersystemen, beispielsweise in CD-ROM-
Speichern, werden Informationen optisch gespeichert. Die Speicherdichte
ist zwar um den Faktor 10 bis 100 höher als bei konventionellen magne-
15 tischen Speichern, jedoch wird die maximal erreichbare Dichte durch die
zweidimensionale Punktspeicherung auf der Oberfläche des Speichermediums
auf ca. 10^8 bit/cm² begrenzt. Der Grund für diese Begrenzung ist, daß sich
ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von ca. 800 nm, wie er im allge-
meinen zum Auslesen von Informationen aus optischen Speichersystemen
20 verwendet wird, durch Beugungserscheinungen nicht weiter als bis auf ca.
1 μ m² fokussieren läßt, so daß nicht mehr als 10^8 Punkte pro cm² optisch
unterschieden werden können.

Eine Erhöhung der Speicherdichte ist allerdings dann möglich, wenn eine
25 weitere Dimension für die Speicherung hinzukommt. Dies kann erreicht
werden, wenn man z.B. unter Verwendung der Monochromasie des Laserlichtes
zu spektralen Lochbrennverfahren übergeht und damit als dritte Dimension
für die Speicherung die Frequenz des Laserlichtes verwendet, d.h. indem
man einen frequenzselektiven optischen Datenspeicher erzeugt. Zur näheren
30 Erläuterung der frequenzselektiven optischen Datenspeicherung, die auch
als Frequency Domain Optical Storage (im folgenden "FDOS" genannt) be-
zeichnet wird, wird auf die US-A-4 101 976 sowie US-A-3 896 420 verwiesen,
auf die im übrigen zur Erläuterung aller hier nicht im einzelnen beschrie-
benen Begriffe ausdrücklich Bezug genommen wird.

35 Bei der FDOS nutzt man aus, daß Chromophore, z.B. chromophore Moleküle,
Atome, Ionen oder deren Aggregate, die in nicht streng geordneten Wirts-
matrizen, beispielsweise in realen Kristallen oder Gläsern (Polymere oder
gefrorene Lösungsmittel), eingelagert sind, eine starke inhomogene Ver-
40 breiterung der Spektrallinien in Absorption und Emission zeigen. Dies
liegt an der großen Zahl leicht unterschiedlicher Einbaulagen ("sites"),
die die Chromophore in der Matrix einnehmen können. Durch Überlagerung der

aufgrund dieser unterschiedlichen Einbaulagen verschobenen Absorptionslinien kommt es zu einer inhomogen verbreiterten Absorptionsbande mit der Halbwertsbreite Γ_I .

- 5 Das Brennen permanenter Löcher beruht nun darauf, daß bei tiefer Temperatur durch Einstrahlung von monochromatischem Laserlicht resonant angeregte Moleküle entweder chemisch reagieren (photochemisches Lochbrennen) oder eine Konformationsänderung des Wirt-Gast-Systems induzieren (photophysikalisches Lochbrennen). Nach Relaxation in den Grundzustand liegen die
10 optischen Übergänge dieser Moleküle nicht mehr bei den ursprünglichen Frequenzen.

Ein nach dem Brennen detektiertes Absorptions- oder Anregungsspektrum zeigt an der Stelle der Brennfrequenz ein spektrales Loch. Aus der Linien-
15 formfunktion des Lochs kann man die homogene Linienbreite Γ_H bestimmen.

- Die homogene Linienbreite Γ_H steigt mit zunehmender Temperatur stark an und weist bei allen Systemen, auch weit unter Raumtemperatur, ungefähr den gleichen Wert wie die Halbwertsbreite Γ_I der Absorptionsbande auf. Aus
20 diesem Grund und aufgrund der starken Elektron-Phononkopplung ist beim spektralen Lochbrennen in der Regel eine sehr tiefe Temperatur (ca. 4 K) erforderlich, wobei flüssiges Helium als Kühlmittel anzuwenden ist.

- Ausgehend von diesen physikalischen Prinzipien läßt sich die maximal
25 erreichbare Speicherdichte optischer Speicher auf dem folgenden Wege erhöhen: An einem fokussierten Laserpunkt wird die Frequenz des Lasers variiert, so daß in die Absorptionsbande der im Fokus mit Licht beaufschlagten Moleküle in gewissen Frequenzabständen spektrale Löcher gebrannt werden.

30

Das auf diese Weise erzeugte Loch/Nichtloch-Muster enthält dann die Bitkodierung. Die Frequenz-Bitkodierung an einem Abtastpunkt kann mittels unterschiedlicher Verfahren, beispielsweise mittels Frequenzmodulationstechniken, schnell ausgelesen werden.

35

- Die in der Frequenzdimension erreichbare Speicherdichte hängt davon ab, wie viele Löcher in die inhomogene Bande des Speichermediums gebrannt werden können, was durch das Verhältnis Halbwertsbreite der inhomogenen Bande Γ_I :homogener Linienbreite (Lochbreite) Γ_H ausgedrückt werden kann.
40 Dieses Verhältnis beträgt bei bekannten Systemen in der Regel 102 bis 104.

Die Kapazität eines Lochbrennspeichers erweitert sich somit auf ca. 10^{11} bit/cm² und liegt damit deutlich über der Speicherdichte konventioneller optischer Speichermedien, die, wie bereits ausgeführt, aus optischen Gründen keine größere Speicherdichte als ca. 10^8 bit/cm² erreichen können.

In J.Phys.Chem. 92 (1988), Seiten 5069 bis 5072, ist die Erzeugung spektraler Löcher in den Absorptionsbanden von an γ -Aluminiumoxid oder Silicagel adsorbierten Benzoxazinfarbstoffen bei einer Temperatur von 10 1,6 K beschrieben.

Der Nachteil der bisher durchgeführten Verfahrensweise ist aber, wie bereits oben ausgeführt, darin zu sehen, daß sie bei der Temperatur des flüssigen Heliums (4,2 K) vorgenommen wird. Bei den üblichen FDOS-Verfahren nimmt mit zunehmender Temperatur, z.B. bei 10 bis 40 K, die Kopplung des Chromophors an niederfrequente Anregungen, beispielsweise an Phononen der Matrix, stark zu. Durch diese Kopplung des eingelagerten Chromophormoleküls verbreitert sich einerseits die Halbwertsbreite I_H und damit die Lochbreite des Chromophormoleküls sehr schnell, während andererseits die Phononenseitenbande auf Kosten der Nullphononenlinie stark an Intensität zunimmt, so daß im oben genannten Temperaturbereich keine oder zumindest keine schmalen Löcher mehr gebrannt werden können.

Aus anwendungstechnischen Gründen ist es jedoch wünschenswert, nicht mit flüssigem Helium als Kühlmittel, sondern beispielsweise mit dem erheblich preiswerteren flüssigen Stickstoff arbeiten zu können.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren für die frequenzselektive optische Datenspeicherung bereitzustellen, in dem mit Licht unterschiedlicher Frequenz spektrale Löcher in Absorptionsbanden von chromophoren Substanzen bei solchen Temperaturen erzeugbar sind, wie sie durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff erreicht werden.

Es wurde nun gefunden, daß die optische Datenspeicherung in einem Werkstoff, enthaltend einen Träger und eine Speicherschicht, die eine Matrix aus anorganischem oder organischem Material und einen Chromophor enthält, wobei in der Speicherschicht mit Licht unterschiedlicher Frequenz spektrale Löcher in den Absorptionsbanden des Chromophors erzeugt werden, vorteilhaft gelingt, wenn man eine Matrix verwendet, die

40

- a) mikroporös ist, wobei die Porenweite der Matrix größer ist als der Moleküldurchmesser des Chromophors, oder
- b) eine Käfigstruktur aufweist oder
- c) eine Schichtstruktur aufweist,

wobei jeweils der Chromophor an der Matrixoberfläche adsorbiert ist, und man die Erzeugung der spektralen Löcher in den Absorptionsbanden des Chromophors bei einer Temperatur von ≥ 50 K vornimmt.

- 5 Der im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommende Werkstoff weist einen Träger auf, wobei als Träger zweckmäßig transparente Träger, wie Glas oder Kunststoffe in Betracht kommen. Geeignete Kunststoffe sind beispielsweise Poly(meth)acrylate, Polycarbonate, Polyester, Epoxide, Polyolefine, z.B. Polymethylpenten, Polyamid, Polyvinylchlorid, Polystyrol
10 oder Polyvinylester.

Die Speicherschicht des im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommenden Werkstoffs enthält eine Matrix und einen Chromophor.

- 15 Die Matrix besteht aus anorganischem oder organischem Material. Sie ist
- a) mikroporös, wobei die Porenweite der Matrix größer ist als der Moleküldurchmesser des Chromophors, oder weist
 - b) eine Käfigstruktur oder
 - 20 c) eine Schichtstruktur auf.

Wenn die Matrix mikroporös ist, besitzt sie in der Regel eine amorphe oder mikrokristalline Struktur mit heterogener Oberfläche. Die Matrix kann weiterhin auch eine Oberfläche innerhalb einer Käfig- oder Schichtstruktur
25 aufweisen, die eine Einlagerung oder Interkalation des Chromophors erlaubt. Derartige Strukturen stellen eine Reihe energetisch unterschiedlicher Plätze zur Verfügung.

Geeignete mikroporöse anorganische Matrices stammen z.B. aus der Reihe der
30 Aluminiumoxide, wie α -Aluminiumoxid, β -Aluminiumoxid, γ -Aluminiumoxid oder δ -Aluminiumoxid, oder der Siliciumdioxide, wie Kieselgel oder Kieselgur.

Solche Produkte sind an sich bekannt und beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 298 bis
35 299, sowie Band 21, Seiten 454 und 458 bis 459, beschrieben.

Geeignete mikroporöse organische Matrices können z.B. aus kleinen kugelförmigen Polymerteilchen (Durchmesser: ca. 10 bis 10 000 nm) aufgebaut sein, wobei der Raum zwischen den Teilchen die Mikroporen darstellt. Sol-
40 che Produkte sind an sich bekannt und werden z.B. als Eichstandards in der Elektronenmikroskopie angewandt. Sie stammen z.B. aus der Polystyrolreihe (US-A-4 937 171).

Geeignete anorganische Matrices mit Käfigstruktur stammen z.B. aus der Reihe der Zeolithe oder der nicht-zeolithischen Molekularsiebe. Zeolithe sind kristalline Aluminosilikate, die eine hochgeordnete Struktur mit einem starren dreidimensionalen Netzwerk von SiO_4 - oder AlO_4 -Tetraedern 5 besitzen, die durch gemeinsame Sauerstoffatome verbunden sind. Das Verhältnis der Silicium- und Aluminiumatome zu Sauerstoff beträgt 1:2 (siehe Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 24, Seite 575. Die Elektrovalenz der Aluminium enthaltenden Tetraeder ist durch Einschluß von Kationen in den Kristall, z.B. eines Alkalimetall- 10 oder Wasserstoffions, ausgeglichen. Ein Kationenaustausch ist möglich. Die Räume zwischen den Tetraedern sind vor der Dehydration durch Trocknen oder Calcinieren von Wassermolekülen besetzt.

Entsprechend ihrer Struktur werden Zeolithe in verschiedene Gruppen unter- 15 teilt. So bilden bei der Mordenit-Gruppe Ketten oder bei der Chabasit-Gruppe Schichten aus Tetraedern die Zeolith-Struktur, während sich bei der Faujasit-Gruppe die Tetraeder zu Polyedern ordnen, z.B. in Form eines Kubooktaeders, der aus Vierringen oder Sechsringen aufgebaut ist. Je nach Verknüpfung der Kubooktaeder, wodurch unterschiedlich große Hohlräume und 20 Poren entstehen, unterscheidet man Zeolithe vom Typ A, L, X oder Y.

Für das erfindungsgemäße Verfahren in Betracht kommende Zeolithe sind solche aus der Mordenit-Gruppe, engporige Zeolithe vom Erionit- oder Chabasit-Typ oder Zeolithe vom Faujasit-Typ, z.B. Y-, X- oder L-Zeolithe. 25 In diese Gruppe von Zeolithen gehören auch die sogenannten "ultrastabilen" Zeolithe des Faujasittyps, d.h. dealuminierte Zeolithe. Verfahren zur Herstellung solcher Zeolithe sind z.B. in der US-A-4 512 961 beschrieben.

Weiterhin zu nennen sind Zeolithe vom Pentasiltyp. Diese haben als Grund- 30 baustein einen aus SiO_4 -Tetraedern aufgebauten Fünfring gemeinsam. Sie sind durch ein hohes $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis gekennzeichnet sowie durch Porengrößen, die zwischen denen der Zeolithe von Typ A und denen vom Typ X oder Y liegen.

35 Geeignete anorganische Matrices mit Schichtstruktur stammen z.B. aus der Reihe der Tone, wie Bentonite oder Montmorillonite.

Solche Produkte sind an sich bekannt und beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 23, Seiten 311 bis 40 326, beschrieben.

Geeignete organische Matrices mit Schichtstruktur können z.B. aus geeigneten übereinanderliegenden Kunststoffolien aufgebaut sein.

Bevorzugt ist eine Verfahrensweise, in der man eine Speicherschicht verwendet, die eine Matrix aus anorganischem Material aufweist.

Solche Matrices weisen eine große Temperaturbeständigkeit, eine hohe Festigkeit und ein günstiges Adsorptionsvermögen auf.

Besonders hervorzuheben ist eine Verfahrensweise, in der man eine Speicherschicht verwendet, die eine mikroporöse Matrix aufweist, wobei Matrices aus der Reihe der Aluminiumoxide oder Siliciumdioxide bevorzugt sind.

10

Insbesondere zu nennen sind in diesem Zusammenhang Matrices mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 30 m²/g und vorzugsweise mindestens 100 m²/g.

15 Als Chromophor, der in der Speicherschicht des Werkstoffs enthalten ist, kommt z.B. ein Farbstoff in Betracht, der mit einem Laser optisch anregbar ist. Vorzugsweise verwendet man solche Farbstoffe, die im Wellenlängenbereich von ca. 400 bis 1100 nm absorbieren.

20 Geeignete Chromophore stammen z.B. aus der Klasse der Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Porphyrin-, Carbazol- oder Oxazinfarbstoffe.

Diese Farbstoffe sind an sich bekannt und z.B. in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. II und V, beschrieben.

25

Weitere Chromophore, die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommen können, sind z.B. Farbstoffe aus der Klasse der Naphthalocyaninfarbstoffe, Methinfarbstoffe, Quadratsäurefarbstoffe, Azofarbstoffe, Di- oder Triphenylmethanfarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, Thiazinfarbstoffe, Phenazinfarbstoffe, indigoiden Farbstoffe oder der Metall-Dithiolene.

30

Bevorzugt ist eine Verfahrensweise, in der sich ein Chromophor aus der Klasse der Anthrachinon-, Oxazin-, Porphyrin- oder Phthalocyaninfarbstoffe in der Speicherschicht des Werkstoffs befindet.

35

Besonders bevorzugt ist eine Verfahrensweise, in der sich ein Chromophor aus der Klasse der Anthrachinon- oder Oxazinfarbstoffe in der Speicherschicht des Werkstoffs befinden.

40 Ganz besonders hervorzuheben ist eine Verfahrensweise, in der sich Chinizarin oder Kresylviolett als Chromophor in der Speicherschicht des Werkstoffs befindet.

Der Chromophor ist an der Matrixoberfläche adsorbiert. Unter Adsorption im erfindungsgemäßen Sinn wird dabei sowohl die Physisorption, d.h. die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder van der Waalschen-Bindungen zwischen Chromophor und Matrixoberfläche, als auch die Chemisorption, d.h. 5 die Ausbildung von ionischen Bindungen, kovalenten Bindungen oder koordinativen Bindungen zwischen Chromophor und Matrixoberfläche, verstanden.

Der Chromophor kann dabei direkt oder auch mittels einer externen funktionellen Gruppe (z.B. eines basischen oder sauren Rests), die über einen 10 Spacer mit dem Chromophor verknüpft ist, an die Matrixoberfläche adsorbiert sein.

Die Adsorption des Chromophors an der Matrixoberfläche erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Beispielsweise kann man die Matrix mit einer 15 Lösung des Chromophors in einem Lösungsmittel behandeln.

Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Diacetonalkohol, Methylethylketon, Benzol, Toluol, Bromoform, 1,1,2-Trichlorethan, Methylenchlorid, Diethylether, Methyl-isobutyl- 20 ether, Chlornaphthalin oder deren Mischungen. Abhängig von der chemischen Struktur des Chromophors kommt auch Wasser oder eine kompatible Mischung mit den obengenannten Lösungsmitteln in Betracht.

Zweckmäßig weist die Lösung einer Konzentration an gelöstem Chromophor von 25 10^{-6} bis 10^{-3} mol/l auf.

Danach kann die Matrix bei einer Temperatur von 0 bis 150°C getrocknet werden. Zweckmäßig führt man den Trocknungsschritt unter vermindertem Druck (z.B. 10^{-5} bis 1 mbar) durch, um so zu gewährleisten, daß das 30 Lösungsmittel völlig entfernt wird.

Bei Verwendung von Aluminiumoxiden oder Siliciumdioxiden als Matrix beträgt die Menge an Chromophor, die an der Matrixoberfläche adsorbiert wird, im erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel 10^{-7} bis 10^{-3} mol 35 Chromophor/g Matrix, vorzugsweise 10^{-6} bis 10^{-4} mol Chromophor/g Matrix. Dies entspricht in der Regel einer Belegung der Matrixoberfläche (BET) von 10^{-3} bis 1 %, vorzugsweise 10^{-2} bis 10^{-1} %. Unter diesen Bedingungen ist die Kopplung des Chromophors an die niederfrequenten Anregungen, z.B. an Phononen der Matrix, deutlich verringert.

40

Die so erhaltene Speicherschicht kann dann auf den Träger gebracht werden. Es ist auch möglich, zunächst die unbehandelte Matrix auf dem Träger aufzubringen und die Behandlung mit der Chromophorlösung anschließend vorzunehmen.

Das Aufbringen der Matrix auf den Träger erfolgt nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise kann eine Matrixdispersion in einem inerten Lösungsmittel (siehe die oben beispielhaft genannten Lösungsmittel), gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfsmitteln, z.B. Bindemitteln oder Haftvermittler, durch Rakeln, Schleudern, Gießen oder Tauchen auf den Träger gebracht werden, wonach sich ein Trocknungsprozeß anschließt (Temperatur: 0 bis 150°C, Druck 10^{-5} bis 1 mbar). Es ist auch möglich, die Speicherschicht in Glas- oder geeignete Kunststoffbehälter (z.B. in Glasröhren) einzufüllen und diese abzuschmelzen.

10

Als Lichtquelle im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich solche Lichtquellen, die schmalbandiges Licht emittieren und kontinuierlich durchstimmbare sind, beispielsweise durchstimmbare Farbstofflaser, durchstimmbare Festkörperlaser, z.B. der Titan-Saphir-Laser, oder Halbleiterlaser.

15

Die Temperatur, bei der im erfindungsgemäßen Verfahren die spektralen Löcher in den Absorptionsbanden des Chromophors erzeugt werden, beträgt ≥ 50 K vorzugsweise ≥ 77 K.

20 Dieser Temperaturbereich wird z.B. erreicht, wenn man den Werkstoff mit flüssigem Stickstoff kühlt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten spektralen Löcher in den Absorptionsbanden des Chromophors weisen in der Regel eine Lochbreite von 25 10 bis 20 cm^{-1} auf, womit der Speicherplatzzuwachs auf der Frequenzachse (I_H/I_L) im Bereich von 50 bis 100 bit/Absorptionsbande liegt. Gemeinsam mit einer örtlichen maximalen Speicherdichte von 10^8 bits/ cm^2 ergibt sich somit eine Gesamtspeicherdichte von $5 \cdot 10^9$ bis 10^{10} bits/ cm^2 .

30 Bei transparenten Werkstoffen erfolgt die Detektion der im erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten spektralen Löcher durch Transmission und bei nicht-transparenten Werkstoffen mittels Fluoreszenzanregungsspektroskopie. Dabei wird auch das Lesen der Information bei einer Temperatur von ≥ 50 K, vorzugsweise ≥ 77 K, vorgenommen.

35

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann das erfindungsgemäße Verfahren mit einem Chromophor, der ein Zwei-Photonen-Vier-Niveau-System (2P4N-System) aufweist, wie z.B. in der US-A-4 458 345 beschrieben, durchgeführt werden.

40

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahren besteht darin, daß es bei wesentlich höherer Temperatur durchgeführt werden kann als die bisherigen Verfahren, so daß auf die Kühlung mit flüssigem Helium verzichtet werden kann.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

5 1 g γ -Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von 110 g/m² wurden bei 20°C mit einer Lösung von 10⁻⁷ mol Chinizarin in 20 ml Methylenchlorid getränkt. Anschließend wurde bei 20°C und 10⁻⁵ mbar 1 Stunde getrocknet.

Das so erhaltene Speichermaterial, das eine Belegung mit Farbstoff von 10 0,1 %, bezogen auf die spezifische Oberfläche (BET) von γ -Aluminiumoxid, aufwies, wurde in eine Glasküvette (Innenabmessung: 1 mm x 10 mm x 20 mm) eingeschmolzen.

Der so erhaltene Werkstoff wurde mit flüssigem Stickstoff auf 80 K ge-
15 kühlt.

Mittels eines Coherent CR 699-21 Ringfarbstofflasers wurden bei dieser Temperatur innerhalb von 300 Sekunden mit einer Leistungsdichte von 1,5 mW/cm² Löcher in der Absorptionsbande von Chinizarin erzeugt. Die 20 Halbwertsbreite Γ_H der spektralen Löcher betrug 13,3 cm⁻¹. Ihre Tiefe betrug 2 %.

Beispiel 2

25 Man arbeitete analog Beispiel 1, erzeugte jedoch die Löcher in der Absorptionsbande innerhalb von 500 Sekunden mit einer Leistungsdichte von 12 mW/cm². Die Halbwertsbreite Γ_H der spektralen Löcher betrug 18,8 cm⁻¹ (= 564 GHz). Ihre Tiefe betrug 5 %.

30 Beispiel 3 (Vergleich)

Man arbeitete analog Beispiel 1, erzeugte jedoch die Löcher in der Absorptionsbande bei 1,6 K innerhalb von 40 Sekunden mit einer Leistungsdichte von 5 μ W/cm². Die Halbwertsbreite Γ_H der spektralen Löcher betrug 35 0,035 cm⁻¹ (= 1,02 GHz): Ihre Tiefe betrug 2 %.

Beispiel 4

Der Werkstoff wurde analog Beispiel 1 hergestellt. Anstelle der Chinizarinlösung wurde jedoch eine Lösung von 10⁻⁷ mol Kresylviolett in 20 ml Methanol verwendet. Das erhaltene Speichermaterial wies eine Belegung von ca. 0,5 %, bezogen auf die spezifische Oberfläche (BET) von γ -Aluminiumoxid, auf.

Mittels eines Coherent CR 699-21 Ringfarbstofflasers wurden bei 80 K innerhalb von 600 Sekunden mit einer Leistungsdichte von 42 mW/cm² Löcher in der Absorptionsbande von Kresylviolett erzeugt.

- 5 Die Halbwertsbreite Γ_H der spektralen Löcher betrug 15 cm⁻¹. Ihre Tiefe betrug 1 %.

Beispiel 5 (Vergleich)

- 10 Man arbeitete analog Beispiel 4, erzeugte jedoch die Löcher in der Absorptionsbande bei 1,6 K innerhalb von 40 Sekunden mit einer Leistungsdichte von 230 μ W/cm². Die Halbwertsbreite Γ_H der spektralen Löcher betrug 0,5 cm⁻¹ (= 15 GHz). Ihre Tiefe betrug 0,5 %.

- 15 Die voranstehenden Beispiele zeigen, daß, verglichen mit den Beispielen 3 und 5 (1,6 K), die Lochbreite in den Beispielen 1, 2 und 4 (80 K) zwar deutlich zunimmt, aber immer noch so schmal ist, daß ca. 10 bis 100 Löcher (entsprechend einer Zunahme der Bitzahl von 10 bis 100 pro Laserspot) in der Absorptionsbande erzeugt werden können.

20

25

30

35

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur optischen Datenspeicherung in einem Werkstoff, enthaltend einen Träger und eine Speicherschicht, die eine Matrix aus anorganischem oder organischem Material und einen Chromophor enthält, wobei in der Speicherschicht mit Licht unterschiedlicher Frequenz spektrale Löcher in den Absorptionsbanden des Chromophors erzeugt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Matrix verwendet, die
- 5
- 10 a) mikroporös ist, wobei die Porenweite der Matrix größer ist als der Moleküldurchmesser des Chromophors, oder
b) eine Käfigstruktur aufweist oder
c) eine Schichtstruktur aufweist,
- 15 wobei jeweils der Chromophor an der Matrixoberfläche adsorbiert ist, und man die Erzeugung der spektralen Löcher in den Absorptionsbanden des Chromophors bei einer Temperatur von ≥ 50 K vornimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Erzeugung der spektralen Löcher bei einer Temperatur von ≥ 77 K vornimmt.
- 20
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Matrix aus anorganischem Material verwendet.
- 25
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Matrix verwendet, die mikroporös ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chromophor einen Farbstoff aus der Klasse der Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Porphyrin-, Carbazol-, Oxazin-, Naphthalocyanin-, Methin-, Quadratsäure-, Azo-, Diphenylmethan-, Triphenylmethan-, Metallkomplex-, Thiazin- oder Phenazinfarbstoffe, der indigoiden Farbstoffe oder der Metall-Dithiolene verwendet.
- 30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 91/00912

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.⁵ G 11 B 7/26, G 11 B 7/24, G 11 B 7/00

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched *

Classification System

Classification Symbols

Int.Cl.⁵ G 11 B 7/00, G 11 C 13/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *

Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 4 101 976 (CASTRO et al.) 18 July 1978 (18.07.78), see figure 1-5; abstract; column 1, line 11 - column 2, line 4 (cited in the description)	1
A	EP, A2, 0 352 068 (HITACHI MAXELL LTD.) 24 January 1990 (24.01.90), see abstract; page 2, line 5 - page 3, line 42.	1,3,5
A	EP, A2, 0 362 901 (UNISYS CORP.) 11 April 1990 (11.04.90), see figure 1-13; abstract; page 2, line 1-36.	1,2,3,4

* Special categories of cited documents: ¹⁰

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Δ" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

22 July 1991 (22.07.91)

Date of Mailing of this International Search Report

27 August 1991 (27.08.91)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 91/00912**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC <div style="text-align: center; font-family: monospace;">G 11 B 7/26, G 11 B 7/24, G 11 B 7/00</div> Int.Cl. ⁵														
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: center; font-size: small;">Recherchiertes Mindestprüfstoff⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl.⁵</td> <td style="padding: 5px;">G 11 B 7/00, G 11 C 13/00</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; font-size: x-small;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸</div>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int.Cl. ⁵	G 11 B 7/00, G 11 C 13/00								
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole													
Int.Cl. ⁵	G 11 B 7/00, G 11 C 13/00													
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art[*]</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4 101 976 (CASTRO et al.) 18 Juli 1978 (18.07.78), siehe Fig. 1-5; Zusammenfassung; Spalte 1, Zeile 11 - Spalte 2, Zeile 4 (in der Beschreibung genannt).</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">EP, A2, 0 352 068 (HITACHI MAXELL LTD.) 24 Jänner 1990 (24.01.90), siehe Zusammenfassung; Seite 2, Zeile 5 - Seite 3, Zeile 42.</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1, 3, 5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">EP, A2, 0 362 901 (UNISYS CORP.) 11 April 1990 (11.04.90), siehe Fig. 1-13; Zusammenfassung; Seite 2, Zeilen 1-36.</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1, 2, 3, 4</td> </tr> </table>			Art [*]	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	A	US, A, 4 101 976 (CASTRO et al.) 18 Juli 1978 (18.07.78), siehe Fig. 1-5; Zusammenfassung; Spalte 1, Zeile 11 - Spalte 2, Zeile 4 (in der Beschreibung genannt).	1	A	EP, A2, 0 352 068 (HITACHI MAXELL LTD.) 24 Jänner 1990 (24.01.90), siehe Zusammenfassung; Seite 2, Zeile 5 - Seite 3, Zeile 42.	1, 3, 5	A	EP, A2, 0 362 901 (UNISYS CORP.) 11 April 1990 (11.04.90), siehe Fig. 1-13; Zusammenfassung; Seite 2, Zeilen 1-36.	1, 2, 3, 4
Art [*]	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³												
A	US, A, 4 101 976 (CASTRO et al.) 18 Juli 1978 (18.07.78), siehe Fig. 1-5; Zusammenfassung; Spalte 1, Zeile 11 - Spalte 2, Zeile 4 (in der Beschreibung genannt).	1												
A	EP, A2, 0 352 068 (HITACHI MAXELL LTD.) 24 Jänner 1990 (24.01.90), siehe Zusammenfassung; Seite 2, Zeile 5 - Seite 3, Zeile 42.	1, 3, 5												
A	EP, A2, 0 362 901 (UNISYS CORP.) 11 April 1990 (11.04.90), siehe Fig. 1-13; Zusammenfassung; Seite 2, Zeilen 1-36.	1, 2, 3, 4												
<div style="font-size: x-small;"> [*] Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: ^{"A"} Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist ^{"E"} älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist ^{"L"} Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) ^{"O"} Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ^{"P"} Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist ^{"T"} Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist ^{"X"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden ^{"Y"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist ^{"&"} Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist </div>														
IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22 Juli 1991</td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 27.08.91</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt</td> <td style="padding: 5px;">Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten F.W. HECK </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22 Juli 1991	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 27.08.91	Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten F.W. HECK								
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22 Juli 1991	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 27.08.91													
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten F.W. HECK													

ANHANG
zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX
to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE
au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP91/00912 SAE 47542

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der in obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
US-A - 4101976	18-07-78	AU-A1-31182/77 AU-B2- 513784 BR-A - 7800434 CA-A1- 1112365 CH-A - 625901 DE-A1- 2803121 DE-B2- 2803121 DE-C3- 2803121 DK-A - 643/78 ES-A1- 466911 FR-A1- 2380619 FR-B1- 2380619 GB-A - 1544799 IT-A0- 7819700 IT-A - 1112606 JP-A2-53099735 JP-B4-58051355 NL-A - 7801245 SE-A - 7801532 SE-B - 422632 SE-C - 422632	07-06-79 08-01-81 03-10-78 10-11-81 15-10-81 17-08-78 11-12-80 23-07-81 15-08-78 16-08-79 08-09-78 19-12-80 25-04-79 27-01-78 20-01-86 31-08-78 16-11-83 16-08-78 14-08-78 15-03-82 24-06-82
EP-A2- 352068	24-01-90	EP-A2- 348122 EP-A3- 348122 EP-A3- 352068 US-A - 4996089 US-A - 5021276 JP-A2- 3021494 JP-A2- 2289935	27-12-89 07-03-90 27-06-90 26-02-91 04-06-91 30-01-91 29-11-90
EP-A2- 362901	11-04-90	EP-A2- 96503 EP-A3- 96503 EP-A3- 362901 JP-T2-59500887 WO-A1- 8304330	21-12-83 22-04-87 24-10-90 17-05-84 08-12-83